

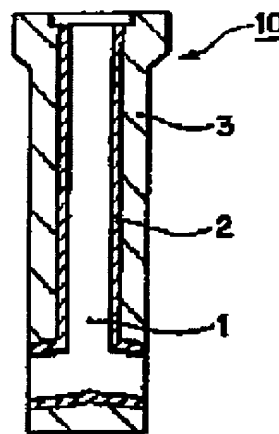
NOZZLE FOR CONTINUOUS CASTING

Patent number: JP11285792
Publication date: 1999-10-19
Inventor: MUROI TOSHIYUKI; OGURI KAZUMI
Applicant: AKECHI CERAMICS KK
Classification:
- international: B22D11/10; C04B35/103
- european:
Application number: JP19980101882 19980331
Priority number(s): JP19980101882 19980331

Abstract of JP11285792

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the deposition and adhesion of an alumina inclusion on the inside surface of a nozzle and to stably cast by constituting an inside hole surface layer part in contact with molten steel of a compsn. consisting of aggregate consisting of Al_2O_3 or essentially consisting of the Al_2O_3 and having a specific m.p., silicon carbide and the balance agalmatolite.

SOLUTION: The compsn. described above consists of 15 to 60 wt.% aggregate having a m.p. above 1,800 deg.C, 1 to 10 wt.% silicon carbide and the balance agalmatolite. More preferably the agalmatolite is formed by using ≤ 60 wt.% of the total agalmatolite compounding ratio for a grain size of $\leq 250 \mu m$ and pyrophyllite ($Al_2O_3/4SiO_2/H_2O$) as essential components and calcining the mixture at ≥ 800 deg.C to annihilate the water of crystallization. The binder is a thermosetting resin. The inside hole surface layer part 2 of the inside hole 1 of the nozzle 10 for continuous casting where the molten steel flows is formed of refractories having a prescribed chemical component compsn. The portion 3 exclusive of the surface layer part is alumina graphitic and is used as the immersion nozzle for pouring the molten steel from a tundish into a mold. As a result, the closure of the inside hole 1 is prevented.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-285792

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.⁶

B 2 2 D 11/10
// C 0 4 B 35/103

識別記号

3 3 0

F I

B 2 2 D 11/10
C 0 4 B 35/10

3 3 0 T

G

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-101882

(22) 出願日 平成10年(1998) 3 月31日

(71) 出願人 000244176

明智セラミックス株式会社
岐阜県恵那郡明智町1614番地

(72) 発明者 室井 利行

岐阜県瑞浪市小田町1028番地

(72) 発明者 小栗 和己

岐阜県瑞浪市釜戸町3146番地の2

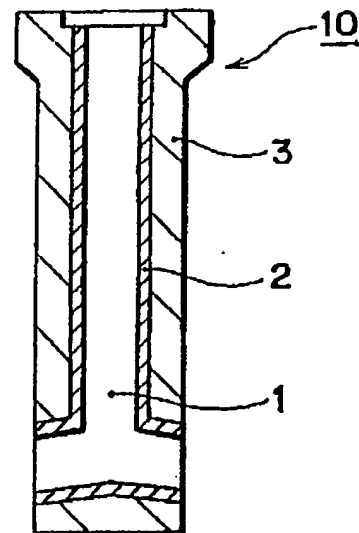
(74) 代理人 弁理士 川和 高穂

(54) 【発明の名称】 連続鋳造用ノズル

(57) 【要約】

【課題】 アルミキルド鋼の連続鋳造において、ノズル閉鎖が少ない連続鋳造ノズルを目的とする。

【解決手段】 連続鋳造用ノズルの溶網と接触するノズル内孔表層部が、 Al_2O_3 、又は Al_2O_3 を主成分とする融点が $1800^{\circ}C$ 以上の骨材15～60重量%、残部がロー石からなる組成物に結合材を添加・混練・成形し、非酸化雰囲気にて焼成したことを特徴とする溶網の連続鋳造用ノズルを提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 連続鋳造用ノズルの溶鋼と接触する内孔表層部が、

Al_2O_3 または Al_2O_3 を主成分とし、その融点が $1800^{\circ}C$ 以上の骨材が15～60重量%、炭化珪素が1～10重量%、残部がロー石からなる組成物であることを特徴とする溶鋼の連続鋳造用ノズル。

【請求項2】 連続鋳造用ノズルの溶鋼と接触する内孔表層部が、

Al_2O_3 または Al_2O_3 を主成分とし、その融点が $1800^{\circ}C$ 以上の骨材が15～60重量%、炭化珪素が1～10重量%、残部がロー石からなる組成物に、結合材を添加・混練して成形し、非酸性雰囲気中で焼成したことを特徴とする溶鋼の連続鋳造用ノズル。

【請求項3】 前記ロー石は粒径 $250\mu m$ 以下を全ロー石配合比量の60重量%以下としたものであることを特徴とする請求項2記載の溶鋼の連続鋳造用ノズル。

【請求項4】 前記ロー石はパイロフィライト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) を主成分とすることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の連続鋳造用ノズル。

【請求項5】 前記ロー石は $800^{\circ}C$ 以上で仮焼して結晶水を消失させたことを特徴とする請求項2から4のいずれかに記載の溶鋼の連続鋳造用ノズル。

【請求項6】 前記結合材が、熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項2から5のいずれかに記載の溶鋼の連続鋳造用ノズル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミニウムを含むアルミキルド鋼等の連続鋳造において溶鋼が通過するノズル内孔の狭さく、さらには閉塞を効果的に抑制することができる連続鋳造用ノズルに関する。

【0002】

【従来の技術】溶鋼の連続鋳造用ノズルは、次のような目的のために使用される。溶鋼の連続鋳造において連続鋳造用ノズルはタンディッシュからモールドへ溶鋼を注入する機能を有するが、この際溶鋼の空気との接触による酸化を防ぎ、又溶鋼の飛散防止を図り、さらには非金属介在物及びモールド面浮遊物の鋳片内への巻き込み防止のために注湯を整流化する等の目的で使用されている。

【0003】従来溶鋼の連続鋳造用ノズルの材質は、主として黒鉛、アルミナ、シリカ、シリコンカーバイド等で構成されているが、しかしながらアルミキルド鋼等を鋳造する場合は次のような問題点を有している。

【0004】アルミキルド鋼等においては、脱酸剤として添加されるアルミニウムが溶鋼中に存在する酸素と反応して α -アルミナ等の非金属介在物が生成する。また、溶鋼がノズルを通過するに際して大気中の酸素と反応し、さらにアルミナが発生する。そのためアルミキル

ド鋼等を鋳造する際、連続鋳造用ノズルの内孔表面に上記アルミナ等の非金属介在物が付着し、堆積してその結果内孔が狭さくし、最悪の場合、内孔を閉塞して安定的な鋳造を困難にする。あるいはこのようにして付着し堆積した α -アルミナ等の非金属介在物が剥離或いは脱落して鋳片に巻き込まれ鋳片の品質低下を招くことがある。

【0005】上述した α -アルミナ等の非金属介在物による内孔の狭さく及び閉塞を防止するため、内孔を形成する連続鋳造用ノズルの内面から前記内孔を通して流れる溶鋼に向かって不活性ガスを噴射させ、溶鋼中に存在する α -アルミナ等の非金属介在物が連続鋳造用ノズル内孔面に付着し堆積することを防止する方法が広く用いられている（例えば、特公平6-59533号公報）。

【0006】しかしながら、溶鋼連続鋳造用ノズルの内面から不活性ガスを噴出させる方法には次のような問題点がある。即ち、噴出させる不活性ガス量が多いと不活性ガスの気泡が鋳片のなかに巻き込まれ、ピンホールに基づく欠陥が生じる。逆に噴出させる不活性ガス量が少ないと α -アルミナ等の非金属介在物が連続鋳造用ノズルの内孔面に付着し、堆積して内孔の狭さく、さらには最悪の場合ノズルを閉塞する。

【0007】また、連続鋳造用ノズルの内面から前記内孔を通して流れる溶鋼に向かって不活性ガスを均一に吹き込むことは構造的に困難であり、また長時間鋳造する際は連続鋳造用ノズル材質の組織劣化及び構造劣化するに伴い、噴出させる不活性ガスのコントロールが不安定となる。その結果、 α -アルミナ等の非金属介在物が連続鋳造用ノズルの内孔面に付着し、そして堆積して内孔を狭さくし、さらには閉塞してしまう。

【0008】非金属介在物によるノズル閉塞、とくにアルミナ (Al_2O_3) 介在物によるノズル閉塞は次のようにして生じると考えられる。すなわち、

(1) 鋼中のアルミニウムは耐火物接合部及び耐火物組織を通過する空気の巻き込みにより酸化し、また、カーボンを含んだ耐火物中のシリカが還元して発生する SiO が酸素を供給し、アルミナが生成される。

(2) このアルミナが拡散・凝集しアルミナ介在物が形成される。

(3) また、ノズルの内孔面では黒鉛、カーボンが消失し、内孔表面が凹凸状になり、アルミナ介在物が堆積しやすくなる。

【0009】他方、材質面からの対策として、アルミニウム酸化物との反応性が低いことから、 SiC 、 Si_3N_4 、 BN 、 ZrB_2 、サイアロン等の非酸化物原料をアルミナ-黒鉛質に添加し、もしくはそれ自体からなるノズルが提案されている（例えば、特公昭61-38152号公報）。

【0010】しかしながら、通常使用されているアルミナ-黒鉛質に上記原料を添加する場合は、多量に添加しなければ、付着防止効果が認められず、耐食性も劣化する。

ることから実用的ではない。また、非酸化物の原料のみでノズルを作成する場合も、その効果が期待できる反面、原料、製造面のコストから実用には不向きである。

【0011】更に、CaOを含有する酸化物原料(CaO・ZrO₂、CaO・SiO₂、2CaO・SiO₂等)は、CaOとAl₂O₃反応により低融点物質を生成するので、黒鉛-CaO含有酸化物原料からなるノズルも提案されている(例えば、特公昭62-56101号公報)。

【0012】しかしながら、鑄造時の溶鋼温度条件により、CaOとAl₂O₃反応性は影響を受けやすく、低融点物質が生成されず、また鋼中に多量のAl₂O₃介在物が含まれる場合は、耐スポーリング性及び耐食性の面でCaO量を十分に含有させることはできない。また、材質中から溶鋼へ流れ出た骨材の内、ZrO₂は比重が高いため浮上効果が少なく、スラグとして浮上しない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、使用中にノズル内孔面にガラス層を形成し、耐火物を通過する空気の巻き込みを防止し、アルミナの生成を防止し、また、ノズル内孔面の組織を平滑化することにより、ノズル内孔面にアルミナ介在物の堆積と付着を抑制し、内孔の狭さく、更には閉塞を防止し、安定した鑄造を可能とする連続鑄造用ノズルを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】第1の発明は、連続鑄造用ノズルの溶鋼と接触する内孔表層部が、Al₂O₃またはAl₂O₃を主成分とし、その融点が1800℃以上の骨材が15～60重量%、炭化珪素が1～10重量%、残部がロー石からなる組成物であることを特徴とする溶鋼の連続鑄造用ノズルである。

【0015】第2の発明は、連続鑄造用ノズルの溶鋼と接触する内孔表層部が、アルミナ(Al₂O₃)またはアルミナ(Al₂O₃)を主成分とし、その融点が1800℃以上の骨材が15～60重量%、炭化珪素が1～10重量%、残部がロー石からなる組成物に、結合材を添加・混練して成形し、非酸性雰囲気中で焼成したことを特徴とする溶鋼の連続鑄造用ノズルである。

【0016】第3の発明は、前記ロー石は粒径250μm以下を全ロー石配合比量の60重量%以下としたものであることを特徴とする溶鋼の連続鑄造用ノズルである。

【0017】第4の発明は、前記ロー石が、パイロフィライト(Al₂O₃・4SiO₂・H₂O)を主成分とすることを特徴とする溶鋼の連続鑄造用ノズルである。

【0018】第5の発明は、前記ロー石は、800℃以上で仮焼して結晶水を消失させたことを特徴とする溶鋼の連続鑄造用ノズルである。

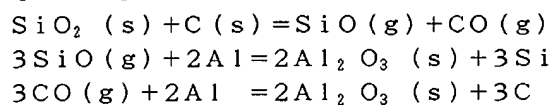
【0019】第6の発明は、前記結合材が、熱硬化性樹

脂であることを特徴とする溶鋼の連続鑄造用ノズルである。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明において最も注目すべき点は、ノズル耐火物の主成分としてロー石と炭化珪素を共存させたことにある。即ち炭化珪素の共存下でのロー石はブローティング現象が発現しやすく、低温度においても耐火物組織を通しての空気の巻き込みを抑制することができると同時に、従来のノズルに多くの場合配合されている黒鉛を配合しない点である。黒鉛はノズル使用時に、耐火物に含まれているシリカと次のように反応する。

【0021】



【0022】以上の反応によりシリカが分解し、SiO(g)及びCO(g)が生成し、鋼中への酸素供給源となり、鋼中Alと反応してAl₂O₃を生成する。しかし、ロー石の場合、溶鋼中の酸素との共存下においても、ロー石の粒子の分解はなくロー石の主成分であるパイロフィライト(Al₂O₃・4SiO₂・H₂O)等のSiO₂は安定である。この点は、ロー石、炭化珪素、レジン粉末及び炭素微粉からなるブリケットを作成し、ブリーズ内に埋め込み、1500℃×24hr熱処理後の顕微鏡観察で粒子の崩壊、気泡発生がないことから判明した。

【0023】また、従来の黒鉛を約10重量%添加した材質では熱伝導率が9.8(kcal/m/hr/℃)であるのに対し、本発明の黒鉛を添加しない材質では3.6(kcal/m/hr/℃)と低く、断熱性に優れており、地金付着及びα-Al₂O₃等の非金属介在物が析出しにくい。

【0024】更に、従来の黒鉛を含むノズルでは黒鉛が酸化した場合、内孔表面の平滑度が低下し、ノズル内孔を流れる溶鋼は乱流であるため、α-Al₂O₃等の非金属介在物が堆積することになる。しかし、黒鉛を添加しない場合には平滑度が低下せず、従ってノズル内孔面が滑らかであり、α-Al₂O₃等の非金属介在物が堆積しない。

【0025】ロー石の半溶融温度は1500℃前後であり、溶鋼と接触する稼働面においては溶融し、ガラス皮膜を形成することから、稼働面の組織を平滑にし、またガラス皮膜により耐火物組織を通しての空気の巻き込みを抑制する。

【0026】この点は、酸化雰囲気において、1500℃×1hr熱処理後の黒鉛を添加したアルミナ-ロー石材質の通気率が約6.5×10⁻² darcyに対し、他の条件は同一で黒鉛を添加しない材質では1500℃×1hrで熱処理後の通気率が1.0×10⁻⁵ dar

cyと小さくなり、通気率が低下していることから明らかとなった。

【0027】更に、熱処理温度を下げ、 $1450^{\circ}\text{C}\times 1\text{hr}$ で熱処理後のアルミナロー石材質の通気率が $10\times 10^{-4}\text{ darcy}$ なのに対し、他の条件は同一でSiCを添加した材質では $1.0\times 10^{-4}\text{ darcy}$ と小さくなり、通気率が低下していることから、低温度においてもロー石のブローティング現象が発現し、耐火物組織を通しての空気の巻き込みを抑制することができる。

【0028】連続製造用ノズルとして使用時において、内孔面にガラス皮膜を積極的に生成させ、かつ、耐スポーリング性を維持するためには、ロー石の配合重量比率は30重量%以上が望ましく、また、84重量%超えでは軟化変形が大きくなり、また溶鋼に対する耐食性が劣ることから84重量%以下が望ましい。なお、この配合量は、他の成分の残部である。

【0029】炭化珪素の配合比率は、ロー石のブローティング現象を積極的に生成させるためには1重量%以上が望ましく、10重量%超では溶融が著しく、溶損を大きくするため、10重量%以下が望ましい。

【0030】骨材としての Al_2O_3 、または Al_2O を主成分としその融点が 1800°C 以上の骨材（例えば $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ）は、15～60重量%配合する。骨材は成形体であるノズルの強度と耐食性を付与する作用がある。

【0031】ロー石の種類としてはパイロフィライト質ロー石、カオリン質ロー石、セリサイト質ロー石の三種類いずれも使用できるが、使用時に溶鋼と接触する内孔面が半溶融化し、ガラス層の形成と溶鋼との耐溶損性を考えると耐火度SK29～32のパイロフィライト質ロー石が最も良好である。カオリン質ロー石は耐火度がSK33～36と高く、逆にセリサイト質ロー石は耐火度SK26～29と低いので、いずれもあまり望ましくない。

【0032】ロー石として、 800°C 以上で仮焼し、結晶水を消失させたロー石を使用する理由は、仮焼しないロー石を配合すると、成形したノズルを焼成すると、ロー石中の結晶水が $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ で放出され、この時、熱膨張率が異常に大きくなり、成形体に亀裂が入ることがあるためである。

【0033】ロー石の粒度は平均粒径 $250\mu\text{m}$ 以下をロー石配合重量比の60%を超えて配合すると、成形時のラミネーション等の組織欠陥を生じやすく、また、連続製造用ノズルとしての使用時においては、ロー石粒子の軟化変形が生じ易いため60%以下が望ましい。

【0034】パイロフィライト($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$)を主成分とするロー石65～90重量%の残部及びSiC、 Al_2O_3 、または Al_2O を主成分とする骨材15～60重量%からなる耐火物組成は、

ロー石粒子の分解はなく、 SiO_2 のような鋼中への酸素供給源とはならない。また、ロー石の半溶融温度は 1500°C 前後で溶鋼の鋳造温度に近く、溶鋼と接触する稼働面においてガラス皮膜層を形成し、稼働面組織を平滑にし、かつ、耐火物組織を通しての空気の巻き込みを抑制することから、 Al_2O_3 及びメタルの付着を抑制する効果がある。

【0035】上記ロー石と、骨材を配合した組成物をノズルに成形するためには、結合材としては熱硬化性樹脂、例えばフェノール樹脂、フラン樹脂等を5から15重量%配合し、ノズルの形状に成形し、焼成する。この成形方法は、CIP(Cold Isostatic Pressing)プロセスが均一に成形体を圧縮する点で望ましい。また、焼成温度は、 1000°C から 1300°C 程度が望ましい。また、焼成雰囲気としては酸化性雰囲気よりも還元性雰囲気、即ち非酸化性雰囲気が、配合した樹脂を酸化させない点から望ましい。

【0036】次に本発明の溶鋼連続製造用ノズル図面を参照しながら説明する。図1は、本発明に係る連続製造用浸漬ノズルの垂直断面の一例を示す。連続製造用ノズル10は、タンディッシュとモールドとの間に配置され、溶鋼をタンディッシュからモールドへ注入する浸漬ノズルとして使用される。

【0037】図1に示すように、連続製造用ノズル10の溶鋼が流れる内孔1の表層部2が、上述した化学成分組成を有する耐火物によって形成されている。表層部以外の部分3は、従来のアルミナ黒鉛質である。

【0038】なお、この連続製造用ノズルの寸法は、例えば、全長が約1m、内孔の直径が約6cm、外直径が16cmであり、肉厚が約5cmである。そして、本発明に係る耐火物の厚みは2から15mm程度である。なお、この寸法は一例であって、本発明を限定するものではなく、鋳造される鑄品の寸法により変化する。

【0039】また、図2は鑄型内溶鋼に浸漬される部分全体を本発明の耐火物で製作したノズルの態様を示す。いずれの場合も、通常ノズル内孔を閉鎖するアルミナはノズル下部の内孔に集積する。本発明の浸漬ノズルは内孔1の表層部2に、溶鋼中に存在するアルミナ等の非金属介在物が付着・堆積することを抑制する。次に実施例により本発明を説明する。

【0040】

【実施例1】成分組成の異なる9個の混合物に5から10重量%の範囲内の粉末及び溶液のフェノール樹脂を添加し、それらを混合及び混練して得られた組成物を 1000°C から 1200°C で焼成した。この9個の組成物から次のような成形体を調整した。

【0041】第1の成形体（以下、「成形体1」という。）はアルミナ等の非金属介在物の付着量及び溶鋼に対する耐食性を試験するための $30\text{mm}\times 30\text{mm}\times 230\text{mm}$ の寸法を有する成形体である。

【0042】第2の成形体（以下、「成形体2」という。）は通気率を測定するための50mmφ×20mmの寸法を有する成形体であり、第3の成形体（以下、「成形体3」という。）は、耐スポーリング性を試験するための外径100mm、内径60mm及び長さ250mmの寸法を有する成形体である。得られた成形体の各々を1000℃から1200℃の範囲内の温度で還元焼成して耐火物サンプル1から9を調整した。

【0043】上述した本発明のサンプル1から5（以下、「本発明のサンプル」という。）及びサンプル6から9（以下、「比較用サンプル」という。）のそれぞれにおける物理特性値（気孔率及び嵩比重）を図3として示す表1に示す。上述した本発明の成形体3のサンプル1から5及び比較用サンプル6から9のそれぞれを電気炉において1500℃の温度で30分間加熱し、そして水により急冷して耐スポーリング性を調査した。その結果を図3として示す表1に示す。

【0044】上述した本発明の成形体1のサンプル1から5及び比較用サンプル6～9をそれぞれ0.02から0.05重量%の範囲内のアルミニウムを含有する1500℃の温度の溶鋼中に180分間浸漬して溶損率（%）およびアルミナ等の非金属介在物の付着量を調査した。その結果を図3として示す表1に示す。

【0045】また、本発明の成形体2のサンプル1から5及び比較用サンプル6～9、それぞれを電気炉において1450℃の温度で60分間加熱し、冷却後通気率を測定した。上記の試験結果を図3として示す表1に示す。

【0046】表1からも明らかなように、本発明のサンプルは耐スポーリング性に優れており、溶損率の低いにもかかわらずアルミナ等の非金属介在物が付着せず、従って溶鋼連続製造用ノズルの内孔狭さく、さらには閉塞を効果的に抑制できる。

【0047】また、本発明サンプルは通気率が小さいことから実使用時において耐火物を通しての空気の巻き込みが抑制できるので、アルミナ付着量が極めて少なかった。一方、比較用のサンプル6においてはロー石の含有量が多いことに起因してアルミナ付着量は小さいが、溶鋼に対する溶損量が大いことが明らかである。

【0048】また、比較用サンプル7においては、炭化珪素の含有量が多いことに起因して、ロー石の含有量が少ないにもかかわらず、ロー石のブローティング性が促進され、アルミナ付着量が小さいが、溶鋼に対する溶損量が大い。また、サンプル8においては、炭化珪素が含有されているが、アルミナ含有量が多く、ロー石の含有量が少ないため、通気率が大きく、アルミナ付着量が大い。また、耐スポーリング性が著しく劣っている。

【0049】また、比較サンプル9においては、黒鉛、ロー石と Al_2O_3 から成っているが、黒鉛を含有しているため、溶鋼温度が $1520 \pm 10^\circ C$ と低い場合、アルミナ付着量がやや多く、また、地金付着量も多かった。

【0050】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の溶鋼連続製造用ノズルによると、耐火物の組織の劣化を生じることなく、アルミキルド鋼をアルミナ等の非金属介在物による内孔の狭さく、さらに閉塞を抑制し、安定して製造することができた。

【0051】本発明のノズルを使用して、1チャージ300トンの低炭素アルミキルド鋼を2ストランドのスラブ連続製造機で製造したところ、5から7チャージをノズル閉鎖なく製造することができた。なお、従来のノズルにより製造すると2から4チャージ製造するとノズル閉鎖が生じて製造を中断していた。

【図面の簡単な説明】

【図1】溶鋼に接触するノズル内孔表層部に本発明に係る耐火物を備えたノズルの縦断面図である。

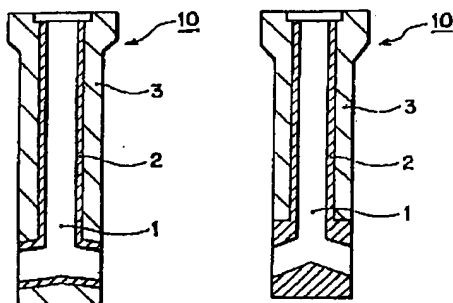
【図2】溶鋼に接触するノズル下部（溶鋼に浸漬する部分）に本発明に係る耐火物を備えたノズルの断面図である。

【図3】本発明と比較例における配合組成・物理特性を表1として示した図である。

【符号の説明】

- 1 内孔
- 2 内孔表層部
- 3 表層部以外の部分
- 10 連続製造ノズル

【図2】



【図3】

[illegible]